

(19) Patent Office of Japan (JP)(11) Publication of Patent Application: **Showa 50-25608**

(43) Publication: Showa 50 (1975) 3.18

Int. CL. 5 ID Code Office Cont'l No. Japanese Classification

C 03 C 3/12	6730 41	20 (3) C12P
	7417 41	21 A2

Verification request: Not requested

Number of pages (total of 5 pages)

---

(21) Filed Number: Application Showa 48-75645

(22) Filed Date: Showa 48 (1973) 7.6

(71) Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel

**JP 50-25608**

*[Note: Very poor copy of the original. Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]*

**Description of the Invention****1. Name of the Invention****Manufacturing Method for High Melt Point Glass Body****2. Scope of the Claims**

Manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , one type or two or more types of any  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

**3. Detailed Description of the Invention**

The present invention is an invention about a large scale manufacturing method where a high melting point oxide material, which is difficult to form a glass state, and its system, are melted by using an arc plasma flame and this material is supplied in the gap between cooling rolls that are rotating at a high speed, and it is rapidly cooled and it becomes a material in a glass state, and a ceramic glass body that is transparent to visible light is obtained.

Among the many oxide compounds, as it is well known, as the components that easily form a glass state there are  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , etc. The present invention is an invention whereby relative to this, improves the rapid cooling methods used according to the previous technology relative to the oxide compounds and their systems, which are difficult to form a glass state, like for example,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), and it uses an arc plasma flame and an impact quenching etc., high speed cooling method, and it realizes a new Al-Ln-O glass state.

Namely, it is an invention that suggests a manufacturing method for the preparation of a glass body from an  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  system (where Ln represents rare earth metal

element and yttrium element), which has been said to be difficult to form a glass state according to the previous technology, and according to the present invention, first a sintered body which is formed as relative to the fine powder material of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , one type or two or more types of any  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled, for example by the method where it is supplied in the gap between cooling rolls rotating at a high speed, and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here below, an explanation will be provided relative to the manufacturing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  system glass body.

Granulated below 325 mesh (45 microns), fine powder form, high melting point oxides of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  were mixed at different mole ratios, and sintered bodies with a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 30 mm, were formed. This sintered bodies were placed in a chuck and their edges were melted by a two stand arc plasma flame and the molten material flowed in the gap between two rotating at a high speed rollers of an inner part cooling device and by that it was possible to produce a transparent to the visible light experimental material with a thickness of approximately 1 micron and a diameter of approximately 50 mm. Regarding the mole ratio of the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  in this case, it is preferred that the ratio of the  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  relative to 1 mole of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  be within the range of 0.1 ~ 10 moles. Naturally, when both materials are used individually a glass body is not obtained. The fact whether or not the obtained by this method experimental material is a glass material was studied by using a polarized light microscope, an X-Ray diffraction and an electron microscope. According to the method using a polarized light microscope, the experimental material was placed in the space between orthogonal Nicol and an orthoscopic observation was conducted. For the experimental material, even if the stage was rotated, a change in the image contrast was not observed. Then, for the X ray diffraction image and for the electron beam diffraction image, only a halo image was observed. In the viewing field by the electron microscope there was no intervening material observed. In Figure 1 the electron beam diffraction image (Figure 1 – 1) of the experimental material from the Al-Ln-O system and its planar viewing field image (Figure 1 – 2), are presented. The phenomenon of crystallization of the Al-Ln-O system experimental material by subjecting it to a thermal treatment at a temperature of 1000°C for different number of hours was studied by using X ray diffraction. The results from that are shown in Figure 2. From the above-described observations it is possible to determine that the experimental material obtained by using the above-described equipment is a glass material. Regarding such glass material, it is possible to obtain various compositions of the Al-Ln-O system, and the elements that are represented by the above described Ln are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y. Regarding the produced glass material, it is transparent relative to visible light, and also, regarding the Ln element, usually, the elements that are present in a third valency are stable, however, among the Al-Ln-O glass materials, the materials where Ln is Sm, Eu and Yb and these elements are present in a bivalent state, it is

considered that a coloration is developed. In Figure 3 the obtained glass material is presented.

The coloration of the obtained Ln-Al-O system glass is according to the described here below.

<u>Ln-Al-O</u>	<u>Color</u>
La-Al-O	colorless
Ce-Al-O	colorless
Pr-Al-O	pale green color
Nd-Al-O	pale blue color
Sm-Al-O	brown color
Eu-Al-O	pale yellow color
Gd-Al-O	colorless
Tb-Al-O	colorless
Dy-Al-O	colorless
Ho-Al-O	colorless
Er-Al-O	pale orange color
Tm-Al-O	colorless
Yb-Al-O	pale brown color
Lu-Al-O	colorless
Y-Al-O	colorless

Regarding the glass materials that is obtained by using the above described glass material manufacturing installation, and using an oxide material or its system that are difficult to form a glass state irrespective of the type of the used Al-Ln-O system, it is anticipated that they are materials that have properties that are different from those of the glass materials obtained according to the previous technology from glass, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc., and it is considered that from the standpoint of the optical, electric and magnetic properties, they are materials that can play an extremely important role in the different aspects of the electronic memory related technologies and also in other processing technologies.

### **Practical Examples**

The manufacturing of high melting point ceramic glass materials uses the equipment presented according to Figure 4. Here below an explanation will be provided by using the figure.

In the figure, 1 represents a chuck whereby in order to produce the glass material, the sintered body experimental material can be moved in the up and down direction within the diagram. Also, in the figure, 2 represents the sintered rod. The material used in order to obtain the glass material, is a material where less than 325 mesh dispersity, fine powder form  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for example, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, powder are weighed at the

corresponding mole ratio, and after that these are well mixed and combined by using a mixing device, and this material is press molded in a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 50 mm, and this cylinder shape material is sintered at a temperature of approximately 1000°C for a period of 20 hours in an air atmosphere. The cylinder shaped sintered material body 2 is grasped by the chuck 1 so that, as shown according to the presented in Figure 1, its front end is introduced into an arc plasma flame. 3 represents argon arc plasma flame (with a temperature of at or above approximately 3000°C), and it is at a temperature of approximately 2500°C or above, and preferably, it is at or above approximately 3000°C. 4 represents the arc plasma nozzle, 5 represents the roller where the inner part is cooled by water, and that rotates at 1000 rpm or higher, and where by the motion in the left and right direction, it is possible to adjust the thickness of the glass material. The molten material obtained from the sintered body enters in the gap between the two rollers that are rotating at a speed of approximately 1000 rpm, and from the rollers, a transparent glass material with a thickness of approximately 1 micron, is obtained. The obtained glass material has a diameter in the range of 50 ~ 100 mm. Moreover, the details of the cooling part are shown in Figure 5. 6 (in Figure 4) represents the experimental material controlling device, 7 represents the produced glass material. This glass material is collected in the receptacle tray 8.

In Figure 5, 9 represents the motor used for the rotation, 10 represents the entrance in the cooling part where the cooling part used cooling water is transported, 11 represents its exit opening. The cooling water enters through the above described opening 10 close to the roller inside part separation wall 12 and it cools the roller surface. The water that has a somewhat higher temperature is directed to exit through the exit opening 11 by 13, which is close to the axis part.

Moreover, in Figure 6, a schematic diagram is shown of the essential parts of the device generating the above described argon arc plasma. If we are to provide a simple description, through the protection gas nozzle 14, as a protective gas 15, for example, a mixed gas containing 93 volume % Ar and 7 volume % H<sub>2</sub> is used. 16 represents the melt injection head, 17 represents the cooling water. 18 represents the plasma gas (Ar), 19 represents the a tungsten electrode (- electrode), 20 represents a high frequency wave, 21 represents the electric source for the pilot arc, 23 represents the electric source for the melt injection arc. 23 represents a switch, 24 represents an arc plasma flame, 25 represents a (+electrode).

After that, the glass material that is obtained by using this equipment is presented in Figure 3.

In the case of this glass material, it can obtained from all rare earth type elements and yttrium element (Y) and also, it can obtained from almost all the mole ratios of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, however, it is preferred that relative to 1 mole of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the amount of the Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is within the range of 0.1 ~ 10 moles. The confirmation of the glass state of the material was conducted by using polarized light microscope, X ray diffraction and electron beam diffraction.



In the above described Figure 1, the electron beam diffraction pattern and the microscopic image of the glass material obtained as  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}_2\text{O}_3 = 6:1$  are weighed, as a representative example of the Al-Ln-O system, are shown. For the electron microscope a manufactured by Nippon Denko Company, 200 kV microscope, was used. Regarding the electron beam diffraction image, it was projected at an acceleration electric potential of 150 kV, and it showed a typical halo image. The fact that this halo image was obtained indicates that the obtained experimental material is a glass material. Regarding the electron microscopic image, it is an image obtained by a bright viewing field image at a magnification of 62,000 times. From this image it is seen that there are no intervening materials present at all and this indicates that the obtained glass material is a microscopically good glass material. Then, by the observation through a polarized light microscope, it is confirmed that even when the experimental material is rotated, there is no change in the contrast at all, and this indicates that macroscopically also it is a good glass material. Also, in Figure 2, the results are shown from a measurement conducted by an X-ray diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  relative to the manufactured glass material after it has been subjected to a thermal treatment for the time period as shown in the figure, and this studies the conditions of the crystallization.

As it has been described here above, according to the present invention it is possible to suggest a manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , one type or two or more types of any  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled by using for example a method where this molten material is rapidly cooled in the space between rotating at a high speed cooling rollers and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here above, mainly, a practical example was described where  $\text{La}_2\text{O}_3$  was used as the  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , and also, as the rapid cooling method for the material that has been melted by the argon arc plasma, water cooled type, high-speed rotating rollers were used, however, after this, as other practical example, there is the example where  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  was used as the  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , and where for the rapid cooling method, the equipment shown according to Figure 7, that has a structure formed from a water cooled piston 26 and an anvil 27, was used.

Regarding the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  that are used as the material, they are both materials where the purity level is at least 99.9 % or higher, and also, they are materials that are in a fine powder form. The mole ratio of both materials, namely,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3 = x : 1$ , where x was within the range of 1 and 10. Both materials were well pulverized, mixed and combined, and they were subjected to an elevated pressure of 4 ton/cm<sup>2</sup>, and pellets with a thickness of 1 mm and a diameter of 5 mm, were formed. These pellets were sintered in an air atmosphere at a temperature of 1000°C for a period of 5 hours. The pellets 28 of this sintered experimental material were placed inside a manufactured from

Cu piston, as shown according to Figure 7, and they were melted by the plasma flame 25 until the experimental material formed a spherical shape. While heating by using the plasma flame 25, the water cooled by the cooling water 30 piston 26 and the manufactured from copper anvil 27 are operated by the spring 31 and the electro-magnet (not shown in the figure), and the molten material is enclosed in the space between the two and it is rapidly cooled. Moreover, in this case, the above described plasma flame 25 is discharged from the plasma torch 32.

Regarding the produced glass material, at a diameter of approximately 5 mm and a thickness of approximately 1 micron, it is a material that is transparent to visible light beam. The glass material obtained from the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 6 : 1$  experimental material was subjected to a an orthoscopic observation by the polarized light microscopic method, in the space between orthogonal Nicol, and the same way as in the above described practical example, even if the stage was rotated, there was no change in the image contrast. Then, through the X ray diffraction pattern, and the electron beam diffraction image, only a halo pattern was observed. Then, when using an electron microscope, in the bright viewing field image there were no intervening materials observed. Figure 8 is a diagram presenting the results from the X ray diffraction studies of the crystallization phenomenon in the case when the above described Al-Nd-O system experimental material was annealed at a temperature of 1000oC for different number of hours (CuK $\alpha$  radiation, (using Ni filter), pulse height analysis).

From the above described it is confirmed that the isotropic properties possessing materials that are obtained from the 6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nd2O3 obtained from each of the above described experimental materials, are glass materials.

#### 4. Brief Explanation of the Figures

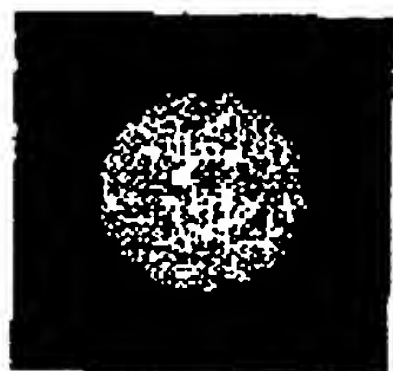
Figure 1-1 represents the electron beam diffraction pattern (150 kV) of the Al-La-O type glass material; Figure 1-2 represents its bright viewing field pattern (x 62500); Figure 2 represents the results from the measurement of the crystallization of the Al-La-O type glass by the X ray diffraction method. Figure 3 represents a photograph of a thin piece of the Al-Ln-O type glass material. Figure 4 represents the glass material manufacturing equipment according to the first practical example of the present invention. Figure 5 represents a front view diagram where one part of the inner part of the cooling roller 5 from Figure 4, has been cut open. Figure 6 represents a schematic diagram showing the essential parts of the argon arc plasma generating equipment according to the present invention. Figure 7 is a glass manufacturing equipment related to another practical implementation example according to the present invention. Figure 8 is a line chart diagram showing the results from the X ray diffraction measurements of the crystallization of the same Al-Nd-O type glass.

- 1.....chuck for the sintered body of the experimental material,
- 2.....sintered rod, 3.....argon arc plasma flame,
- 4.....arc plasma nozzle, 5.....cooling roller,
- 6.....experimental material controlling device,

7.....synthesized glass material, 8.....glass material  
receptacle tray, 9.....motor, 10.....cooling water entrance  
opening, 11.....cooling water exit opening,  
12.....inner part perimeter vicinity, 13.....inner part  
axis vicinity, 14.....protective gas nozzle,  
15.....protective gas, 16.....discharge  
head, 17.....cooling water, 18.....plasma gas (Ar),  
19.....tungsten electrode (- electrode), 20.....high  
frequency, 21.....electric source for the pilot arc,  
22.....electric source for the melt radiation arc,  
23.....switch, 24.....arc plasma flame,  
25.....roller (+ electrode), 26.....piston,  
27.....anvil, 28.....pellets, 29.....plasma flame,  
30.....cooling water, 31.....spring,  
32.....plasma torch.



第 1 図 - 1

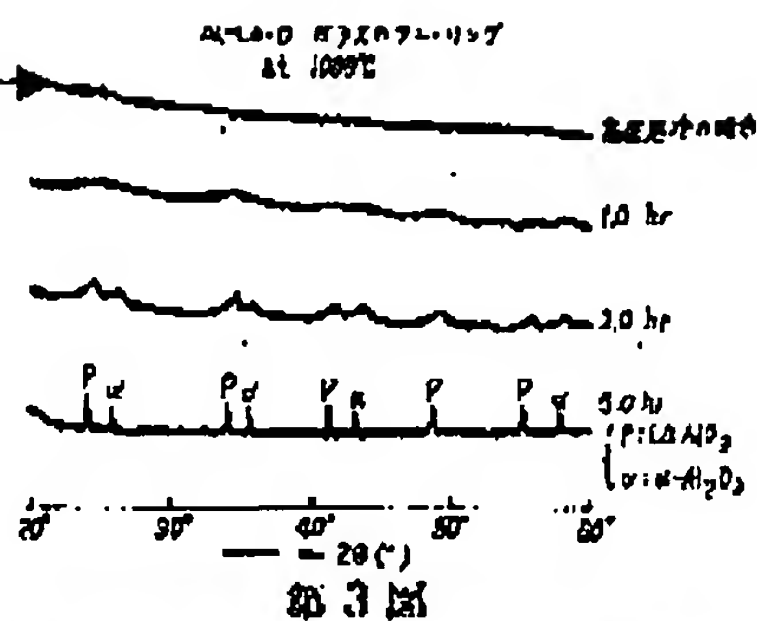


第 1 図 - 2

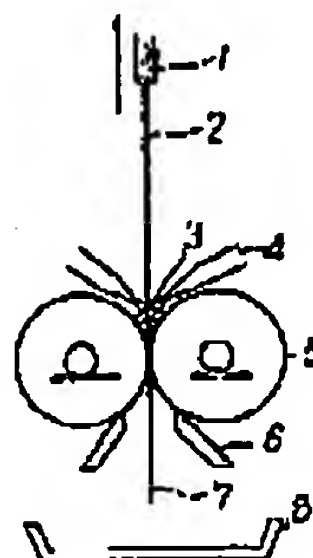


第 2 圖

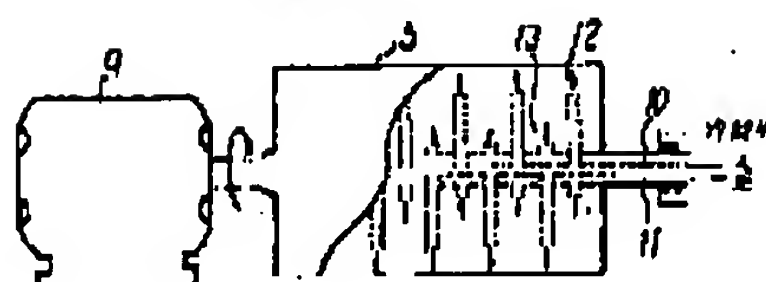
**In the case of high frequency**



#### 第4回



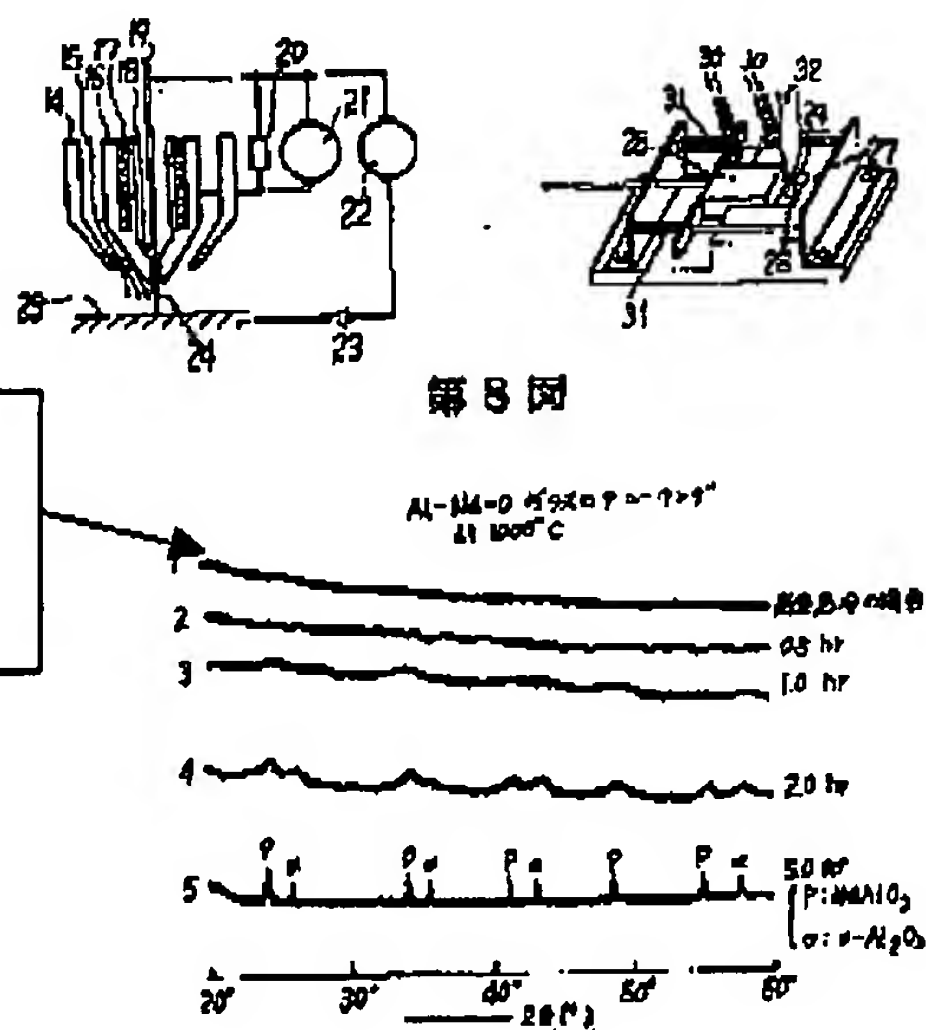
## 第 5 讲



## 第 6 章

第 7 回

**In the case of high frequency**



## 5. 説明書版の12枚

[illegible]

6. 前記以外の預切者、特許出願人等には代理人  
の署名を

12345678910111213141516171819202122232425262728293031323334353637383940414243444546474849505152535455565758596061626364656667686970717273747576777879808182838485868788899091929394959697989910010110210310410510610710810911011111211311411511611711811912012112212312412512612712812913013113213313413513613713813914014114214314414514614714814915015115215315415515615715815916016116216316416516616716816917017117217317417517617717817918018118218318418518618718818919019119219319419519619719819920020120220320420520620720820921021121221321421521621721821922022122222322422522622722822923023123223323423523623723823924024124224324424524624724824925025125225325425525625725825926026126226326426526626726826927027127227327427527627727827928028128228328428528628728828929029129229329429529629729829930030130230330430530630730830931031131231331431531631731831932032132232332432532632732832933033133233333433533633733833934034134234334434534634734834935035135235335435535635735835936036136236336436536636736836937037137237337437537637737837938038138238338438538638738838939039139239339439539639739839940040140240340440540640740840941041141241341441541641741841942042142242342442542642742842943043143243343443543643743843944044144244344444544644744844945045145245345445545645745845946046146246346446546646746846947047147247347447547647747847948048148248348448548648748848949049149249349449549649749849950050150250350450550650750850951051151251351451551651751851952052152252352452552652752852953053153253353453553653753853954054154254354454554654754854955055155255355455555655755855956056156256356456556656756856957057157257357457557657757857958058158258358458558658758858959059159259359459559659759859960060160260360460560660760860961061161261361461561661761861962062162262362462562662762862963063163263363463563663763863964064164264364464564664764864965065165265365465565665765865966066166266366466566666766866967067167267367467567667767867968068168268368468568668768868969069169269369469569669769869970070170270370470570670770870971071171271371471571671771871972072172272372472572672772872973073173273373473573673773873974074174274374474574674774874975075175275375475575675775875976076176276376476576676776876977077177277377477577677777877978078178278378478578678778878979079179279379479579679779879980080180280380480580680780880981081181281381481581681781881982082182282382482582682782882983083183283383483583683783883984084184284384484584684784884985085185285385485585685785885986086186286386486586686786886987087187287387487587687787887988088188288388488588688788888989089189289389489589689789889990090190290390490590690790890991091191291391491591691791891992092192292392492592692792892993093193293393493593693793893994094194294394494594694794894995095195295395495595695795895996096196296396496596696796896997097197297397497597697797897998098198298398498598698798898999099199299399499599699799899910001001100210031004100510061007100810091010101110121013101410151016101710181019102010211022102310241025102610271028102910301031103210331034103510361037103810391040104110421043104410451046104710481049105010511052105310541055105610571058105910601061106210631064106510661067106810691070107110721073107410751076107710781079108010811082108310841085108610871088108910901091109210931094109510961097109810991100110111021103110411051106110711081109111011111112111311141115111611171118111911201121112211231124112511261127112811291130113111321133113411351136113711381139114011411142114311441145114611471148114911501151115211531154115511561157115811591160116111621163116411651166116711681169117011711172117311741175117611771178117911801181118211831184118511861187118811891190119111921193119411951196119711981199120012011202120312041205120612071208120912101211121212131214121512161217121812191220122112221223122412251226122712281229123012311232123312341235123612371238123912401241124212431244124512461247124812491250125112521253125412551256125712581259126012611262126312641265126612671268126912701271127212731274127512761277127812791280128112821283128412851286128712881289129012911292129312941295129612971298129913

40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100  
 101  
 102  
 103  
 104  
 105  
 106  
 107  
 108  
 109  
 110  
 111  
 112  
 113  
 114  
 115  
 116  
 117  
 118  
 119  
 120  
 121  
 122  
 123  
 124  
 125  
 126  
 127  
 128  
 129  
 130  
 131  
 132  
 133  
 134  
 135  
 136  
 137  
 138  
 139  
 140  
 141  
 142  
 143  
 144  
 145  
 146  
 147  
 148  
 149  
 150  
 151  
 152  
 153  
 154  
 155  
 156  
 157  
 158  
 159  
 160  
 161  
 162  
 163  
 164  
 165  
 166  
 167  
 168  
 169  
 170  
 171  
 172  
 173  
 174  
 175  
 176  
 177  
 178  
 179  
 180  
 181  
 182  
 183  
 184  
 185  
 186  
 187  
 188  
 189  
 190  
 191  
 192  
 193  
 194  
 195  
 196  
 197  
 198  
 199  
 200  
 201  
 202  
 203  
 204  
 205  
 206  
 207  
 208  
 209  
 210  
 211  
 212  
 213  
 214  
 215  
 216  
 217  
 218  
 219  
 220  
 221  
 222  
 223  
 224  
 225  
 226  
 227  
 228  
 229  
 230  
 231  
 232  
 233  
 234  
 235  
 236  
 237  
 238  
 239  
 240  
 241  
 242  
 243  
 244  
 245  
 246  
 247  
 248  
 249  
 250  
 251  
 252  
 253  
 254  
 255  
 256  
 257  
 258  
 259  
 260  
 261  
 262  
 263  
 264  
 265  
 266  
 267  
 268  
 269  
 270  
 271  
 272  
 273  
 274  
 275  
 276  
 277  
 278  
 279  
 280  
 281  
 282  
 283  
 284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290  
 291  
 292  
 293  
 294  
 295  
 296  
 297  
 298  
 299  
 300  
 301  
 302  
 303  
 304  
 305  
 306  
 307  
 308  
 309  
 310  
 311  
 312  
 313  
 314  
 315  
 316  
 317  
 318  
 319  
 320  
 321  
 322  
 323  
 324  
 325  
 326  
 327  
 328  
 329  
 330  
 331  
 332  
 333  
 334  
 335  
 336  
 337  
 338  
 339  
 340  
 341  
 342  
 343  
 344  
 345  
 346  
 347  
 348  
 349  
 350  
 351  
 352  
 353  
 354  
 355  
 356  
 357  
 358  
 359  
 360  
 361  
 362  
 363  
 364  
 365  
 366  
 367  
 368  
 369  
 370  
 371  
 372  
 373  
 374  
 375  
 376  
 377  
 378  
 379  
 380  
 381  
 382  
 383  
 384  
 385  
 386  
 387  
 388  
 389  
 390  
 391  
 392  
 393  
 394  
 395  
 396  
 397  
 398  
 399  
 400  
 401  
 402  
 403  
 404  
 405  
 406  
 407  
 408  
 409  
 410  
 411  
 412  
 413  
 414  
 415  
 416  
 417  
 418  
 419  
 420  
 421  
 422  
 423  
 424  
 425  
 426  
 427  
 428  
 429  
 430  
 431  
 432  
 433  
 434  
 435  
 436  
 437  
 438  
 439  
 440  
 441  
 442  
 443  
 444  
 445  
 446  
 447  
 448  
 449  
 450  
 451  
 452  
 453  
 454  
 455  
 456  
 457  
 458  
 459  
 460  
 461  
 462  
 463  
 464  
 465  
 466  
 467  
 468  
 469  
 470  
 471  
 472  
 473  
 474  
 475  
 476  
 477  
 478  
 479  
 480  
 481  
 482  
 483  
 484  
 485  
 486  
 487  
 488  
 489  
 490  
 491  
 492  
 493  
 494  
 495  
 496  
 497  
 498  
 499  
 500  
 501  
 502  
 503  
 504  
 505  
 506  
 507  
 508  
 509  
 510  
 511  
 512  
 513  
 514  
 515  
 516  
 517  
 518  
 519  
 520  
 521  
 522  
 523  
 524  
 525  
 526  
 527  
 528  
 529  
 530  
 531  
 532  
 533  
 534  
 535  
 536  
 537  
 538  
 539  
 540  
 541  
 542  
 543  
 544  
 545  
 546  
 547  
 548  
 549  
 550  
 551  
 552  
 553  
 554  
 555  
 556  
 557  
 558

姓名 性别 年龄 籍贯 民族 职业 文化程度 婚姻状况 健康状况 宗教信仰 政治面貌 社会关系 备注  
 (1988) 15 男 汉族 湖南 汉族 农民 小学 已婚 健康 佛教 中共党员 无 无

**5. Record of the Appended documents**

(1) Description	1 copy
(2) Figures	1 copy
(3) Application copy	1 original
(4) Power of attorney	1 copy

**6. Other than the above described invention authors, patent applicants or representatives**

**Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel**

*Translated by Albena Blagev ((651) 735-1461 (h), (651) 704-7946 (w))*

*12/07/04*

収入

特許庁

特許願

昭和 50 年 9 月 6 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

## 1. 発明の名称

高融点セラミックスのガラス体の製造方法

## 2. 発明者

茨城県日立市大井町 4 丁目 1 番 1 号  
日立製作所株式会社

代表者 佐々木 隆夫

(ほか 2 名)

## 3. 特許出願人

日立製作所株式会社  
茨城県日立市大井町 4 丁目 1 番 1 号  
日立製作所株式会社

代表者 佐々木 隆夫

## 4. 代理人

〒100 東京都千代田区千代田 2 丁目 2 番 1 号  
郵便番号 100  
丸山ビルディング 7 階 電話 (561) 2241 番 (代)(5925) 氏 名 杉 村 晴 秀  
(ほか 1 名)特許庁  
48. 7. 8出願第二書  
添付

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 50 - 25608

④ 公開日 昭 50. (1975) 3. 18

② 特願昭 48 - 25645

② 出願日 昭 48. (1973) 7. 6

審査請求 未請求 (全 5 頁)

庁内整理番号

6730 41

7417 41

⑤ 日本分類

2D03C12P

21 A2

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C03C 3/12

## 明 細 書

1. 発明の名称 高融点セラミックスのガラス体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ガラス状態になりにくい  $Al_2O_3-Ln_2O_3$  系 (但し  $Ln$  は希土類元素およびイットリウム元素を示す) の高融点酸化物において微粉状  $\alpha-Al_2O_3$  に対し  $Ln_2O_3$  の何れか 1 種又は 2 種以上から成る微粉末を加えて成る混合物の焼結体をアークプラズマフレームにて約 2500℃ 以上好ましくは約 3000℃ 以上に加熱溶解せしめ、これを高速急冷せしめ可視光線にて透明なセラミックスガラス体を連続的に得ることを特徴とする高融点セラミックスのガラス体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス状態になりにくい高融点酸化物及びその系をアークプラズマフレームにより溶解し、之を高速回転する冷却ロール間に供給し、高速急冷してガラス状態にし、可視光線に対して透明なセラミックスガラス体を大量に製造する方法に関するものである。

法に関するものである。

多くの酸化物の中でガラス状態になりやすい骨格成分は、周知のように  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $As_2O_5$  等である。本発明はこれに反し従来からガラス状態になり難いとされていた酸化物及びその系、例えば  $Al_2O_3-Ln_2O_3$  系 ( $Ln$  は希土類元素群およびイットリウム元素を示す) を、従来の急冷方法を改良し、アークプラズマフレームとインパクトエッチング等の高速急冷法を用いて、初めて  $Al-Ln-O$  系のガラス状態を實現しようとするものである。

すなわち、従来からガラス状態になりにくいと称せられていた  $Al_2O_3-Ln_2O_3$  系 (ここで  $Ln$  は希土類元素群およびイットリウム元素を示す) のガラス体の製造方法を提供しようとするものであり、本発明では先づ、微粉状  $\alpha-Al_2O_3$  に対し  $Ln_2O_3$  の何れか 1 種又は 2 種以上の微粉末を加えてなる混合物の焼結体をアークプラズマフレームにて約 2500℃ 以上好ましくは約 3000℃ 以上に加熱溶解せしめ、これを用いて高速回転冷却ロール間にて

急冷せしめる如き高速度冷却方法によつて急冷せしめ、可視光線にて透明なセラミックスガラス体を冷却炉内に格納されるようにしたものである。

以下  $Al_2O_3 - Ln_2O_3$  系のガラス体製造に関する説明を行なう。

325メッシュ(149μ)以下の粒度にした原料粉末高純度酸化物  $Al_2O_3$  および  $Ln_2O_3$  を各原料のモル比に混合し、 $1 \sim 6 \times 10^{-2}$  の円柱状の塊状体にした。この塊状体をチャックで居るし、その先端を白色のアーチグラフスマフレームで溶解し、溶解物を内吸冷却装置のついた高速回転している白色のローラーの間に渡しこむことによつて約1mmの厚さを有し直径約4mmの可視光線に対して透明な試料を作製することができた。この場合の  $Al_2O_3$  と  $Ln_2O_3$  とのモル比は、 $Al_2O_3$  / モルに対し  $Ln_2O_3$  0.1 ~ 10モルが好適である。勿論両者の純度の単位ではガラス体は得られていない。このようにして得られた試料がガラス体であるかどうかは偏光顕微鏡、X線回折及び電子顕微鏡によつて調べた。偏光顕微鏡を用いる方法では直交

特開 昭50-25608 (2)

ニコル間に試料を置き、オルソスコフ観察を行なつた。試料のわいてあるステージを回転しても像のコントラストに変化は観察されなかつた。さらにX線回折機、電子顕微鏡ではヘロー像しか出現できなかった。電子顕微鏡による明視野像では介在物は観察されなかつた。第1図に  $Al-Ln-O$  系における試料の電子顕微鏡像(第1図-1)及びその明視野像(第1図-2)を示す。 $Al-Ln-O$  系の試料を1000℃でいろいろな時間加熱することによつて結晶化する現象をX線回折で調べた。その結果を第2図に示す。以上の観察事実より上記の粒度で得られた試料はガラス体であることが同定された。このようなガラス体は  $Al-Ln-O$  系のあらゆる組成のところで得られた。第3図に示す元素は  $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  及び  $Y$  である。作成したガラス体は可視光線に対して透明であり、又  $Ln$  元素は一般には3価で存在するのが常であるが  $Al-Ln-O$  系ガラス体の中で  $Ln$  が  $Sm, Eu$  及び  $Yb$  ではそれらの元素が2価で存在している

と思われる色彩を呈している。第4図に得られたガラス体を示す。

得られた  $Ln-Al-O$  系の透明なガラスの色彩は次の如くであつた。

$Ln-Al-O$	色
$La-Al-O$	無色
$Ce-Al-O$	無色
$Pr-Al-O$	薄い緑色
$Nd-Al-O$	薄い青色
$Sm-Al-O$	褐色
$Eu-Al-O$	淡黄色
$Gd-Al-O$	無色
$Tb-Al-O$	褐色
$Dy-Al-O$	無色
$Ho-Al-O$	無色
$Er-Al-O$	薄い桃色
$Tm-Al-O$	無色
$Yb-Al-O$	薄い褐色
$Lu-Al-O$	無色
$Y-Al-O$	無色

上記のガラス体製造装置を使用して  $Al-Ln-O$  系のみならずガラス状態になり難い酸化物及びその系において得られるガラス体は従来のガラス、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$  等の系よりなるガラスとは異なる性質を持つことが予想され、光学的、電気的、磁気的性質の立場から記憶素子関係その他工学的に各方面で非常に役立つものと思われる。

#### 実施例

高純度セラミックスのガラス体製造は第4図に示す装置を使用する。以下図面を用いて説明を行なう。

1はガラス体を作成する為の塊状体原料チャックで図中で上下に動作できる。2は塊状体原料ガラス体を得る為の原料は、325メッシュ以下の粒度にした原料粉末  $Al_2O_3$  と  $Ln_2O_3$ 、例えば  $Ln_2O_3$  の粉末を適当なモル比に秤量した後、攪拌槽でよく混合し  $1 \sim 6 \times 10^{-2}$  の円柱状にプレス成形した。この円柱状物置を約1000℃で20時間大気中で焼結したものである。円柱状塊状体を第5図に示すようなチャック1に挟み、先端がアルゴンア



タプラズマフレームの中に入るように設置する。  
 1はアルゴンアークプラズマフレーム（約3000℃以上の温度）を示し、約3500℃以上、好ましくは約3000℃以上である。4はアークプラズマノズルを示す、5は水で内部を冷却してあるローラを示し、1000 rpm以上で回転し、左右に移動することによってガラス体の厚さを調節できる。焼結体が溶解した瞬間約1000 rpmの速さで回転している1のローラの間に入りローラからは約10の厚さを持つ透明なガラス体が得られた。得られたガラス体は直径約40～100 mmの大きさを有している。

なお、冷却部の詳細については図5図に示す。  
 4は燃料の吹きとり部を示し7は作成したガラス体を示す。これをガラス体の出口8によって受け取る。

第3図の9は回転駆動用モーターを示し、10は冷却部分に冷却部を冷却水を送る入口を、11はその出口を示す。冷却水は前記入口10から入りローラ内部の隙間近く12に入りローラ表面を冷却

特開 昭50-25608(3)

する。若干温度の上つた水を熱源の近く13から出口11へ出す。

なお、第6図に前記のアルゴンアークプラズマ発生装置の各部の模式図を示す。簡単に説明すると、14は保護ガスノズルで、保護ガスとしては、例えば、Ar 93 容積%、R<sub>2</sub> 7 容積%の混合ガスを使用する。16は溶射ヘッドであり、17はその冷却水である。18はプラズマガス(Ar)、19はタンダスタン電極（一対）、20は高周波、21がパイロットアークのための電極、22が溶射アークのための電極を示す。23はスイッチ、24はアークプラズマフレーム、25はローラ（+電極）を示す。

次にこの装置を用いて得られたガラス体は第3図に示してある。

このガラス体は陽土成分のすべておよびイットリウム元素(Y)でみられ、またU-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の殆んどすべてのモル比のところで得られ、好ましくはU-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / モル比に対しLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1～10モルである。ガラス体であることと同定は偏光顕微鏡、X線回折、電子顕微鏡によって行なつた。

前記第1図にはAl-Ln-O系の典型的な例としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4 : 1に秤量して得られたガラス体の電子顕微鏡像および回折像が示してある。使用した電子顕微鏡は日本電子社製の200 kVのものである。電子顕微鏡像は加速電圧130 kVで撮影し、典型的なハロー像を示している。このハロー像から得られた試料がガラス体であることを示している。電子顕微鏡像は明視野像で62,500倍のものである。この像からこのガラス体には全く不純物が存在せず微細的に均質のガラス体であることを示している。さらに偏光顕微鏡による観察で試料を回転してもコントラストの変化を全くないことから巨視的にも均質のガラス体であることを示している。また、第2図には、調製したガラス体を図に示すような時間温度処理した後、DSCによるスキャンカログラフィによって測定した結果であり、結晶化の痕跡を調べたものである。

以上述べたように、本発明によれば、ガラス状態を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系（但しLnは稀土元素およびイットリウム元素(Y)を示す）の

高融点酸化物において酸化物U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の何れか1種又は2種以上から成る酸化物を加えて成る混合体の焼結体をアークプラズマフレームにて約3500℃以上好ましくは約3000℃以上に加熱溶解せしめ、これを高速回転冷却ローラ間にて急冷せしめる等の急冷方法を用いることによつて、可視光線にて透明なセラミックスガラス体を連続的に得る高融点セラミックスのガラス体の製造方法を提供することができる。

以上主としてLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としてLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を取り上げ、かつアルゴンアークプラズマによる溶融体の急冷方法として、水冷式高速回転冷却ローラを採用した実施例について述べたが、次にさらに他の実施例としてLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としてNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、急冷方法として第9図に示す如き水冷されたピストンとかなと（アンビル）とから押出された塊状を採用した。

原料として用いるU-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は共に純度として99.9%以上のものであり、また酸化物を用いる。両者のモル比、すなわちAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{X}$  の組成は 1 と 10 の間の範囲にある。両者をよく粉砕混合し  $4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  に加圧し、厚さ 1 mm 程度のペレットを成形する。このペレットを真空中にて 1000°C で 1 時間焼結する。この焼結された試料のペレット 22 を第 7 図に示す 0.2 mm のピストン 26 の中に置き、試料が球状になるまでプラズマフレーム 24 によって溶融される。プラズマフレーム 24 によって加熱されながら冷却水 20 によって冷却されるピストン 26 と傾斜のかなとこ（アンビル）28 とをスプリング 30 と炭酸石（図示せず）で作動させ、両者の間に挟んで溶融試料を急速に冷却させる。なお この場合前記プラズマフレーム 24 はプラズマトーチ 22 から放出される。

生成したガラス体は直径約 5 mm、厚さ約 1 mm で可視光線で透明である。 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 6 : 1$  の試料について得られたガラス体を偏光顕微鏡の方法で直交ニコル間にオルソスコープ観察を行った。前記実施例における同様にステージを回転してもそのコントラストに変化はなかった。さらに X 線回折法、電子線回折法ではハロー状しか

観察できなかった。さらに電子顕微鏡による明視野像では介在物は観察されなかった。第 8 図は前記の  $\text{Al}-\text{Nd}-\text{O}$  系の試料ガラス体を 1000°C で 1 時間の時間アニーリングすることによって結晶化する現象を X 線回折で調べた結果である（ $\text{CuK}\alpha$  放射（Ni フィルター）使用、パルスの高さの分析）。以上の各試験から  $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$  から得られた等方性材料はガラス体であることが同定された。

※ 図面の簡単な説明

第 1 図 - 1 は  $\text{Al}-\text{La}-\text{O}$  系ガラス体の電子線回折像（120 kV）、第 1 図 - 2 はその明視野像（ $\times 42500$ ）、第 3 図は  $\text{Al}-\text{La}-\text{O}$  系ガラスの結晶化の X 線回折法による測定結果、第 5 図は  $\text{Al}-\text{La}-\text{O}$  系ガラスの薄片の厚さ、第 6 図は本発明の一実施例に係るガラス体製造装置、第 7 図は第 6 図の冷却ロータリー 5 の内部を一部切開して示す正面図、第 8 図は本発明に係るアルゴンアークプラズマ発生装置の装置を示す模式図、第 9 図は本発明の他の実施例に係るガラス体製造装置、第 10 図は同じく  $\text{Al}-\text{Nd}-\text{O}$  系ガラスの結晶化の X 線回折法による測定結

果を示す図である。

1…焼結体試料チャック、2…焼結炉、3…アルゴンアークプラズマフレーム、4…アークプラズマノズル、5…冷却ロータ、6…試料かきとり部、7…生成ガラス体、8…ガラス体受台、9…モーター、10…冷却水入口、11…冷却水出口、12…内部周壁附近、13…内部軸部附近、14…保護ガスノズル、15…保護ガス、16…溶射ヘッド、17…冷却水、18…プラズマガス（Ar）、19…タングステン電極（消耗）、20…高周波、21…パイロットアークのための電線、22…溶射アークのための電線、23…スイッチ、24…アークプラズマフレーム、25…ロータ（+駆動）、26…ピストン、27…かなとこ（アンビル）、28…ペレット、29…プラズマフレーム、30…冷却水、31…スプリング、32…プラズマトーチ。

第 1 図 - 1

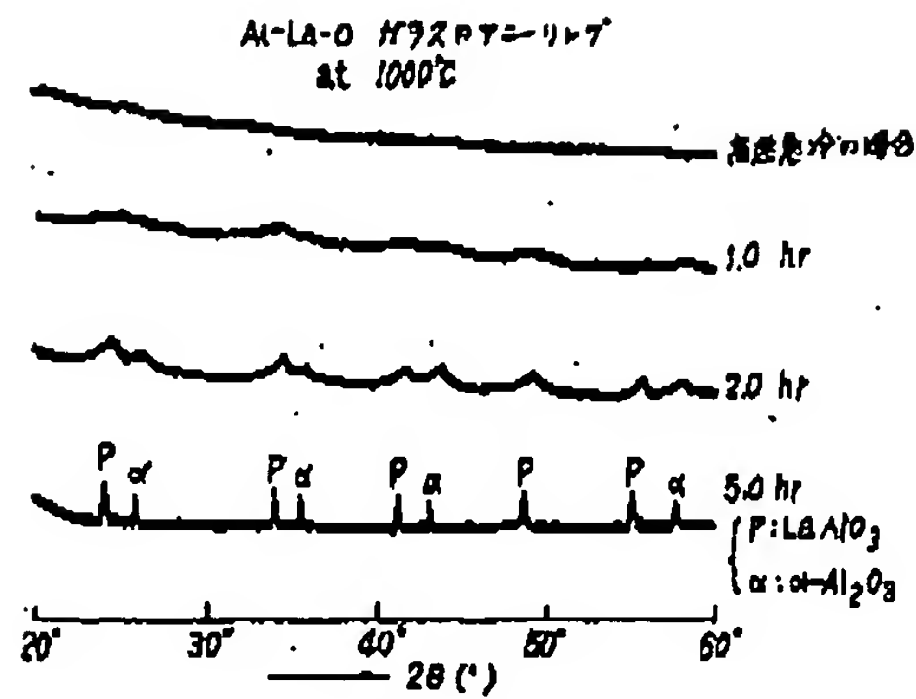


第 1 図 - 2



特開 2005-25608 (5)

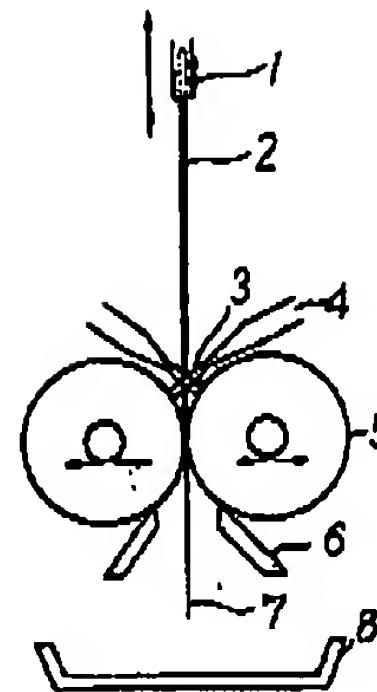
第2図



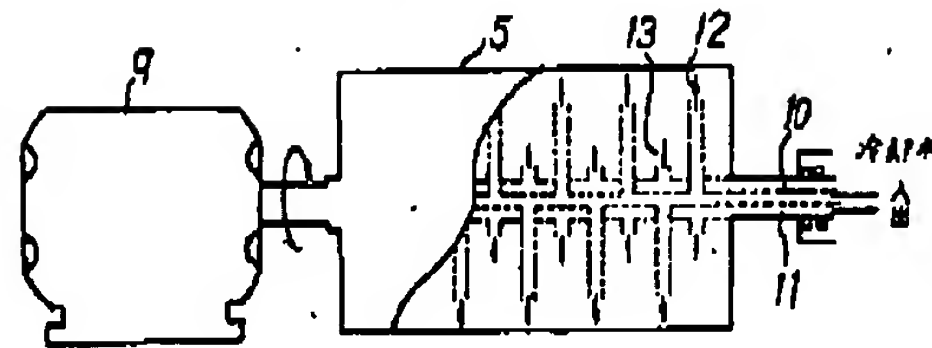
第3図



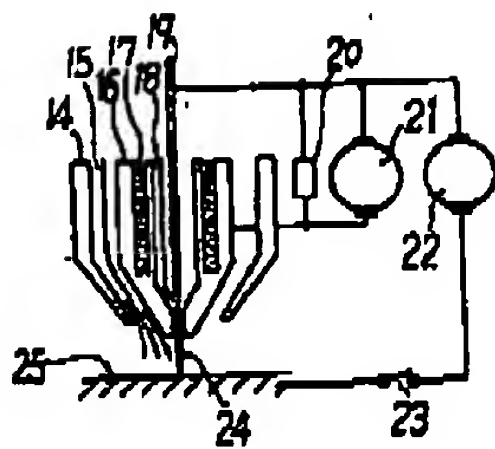
第4図



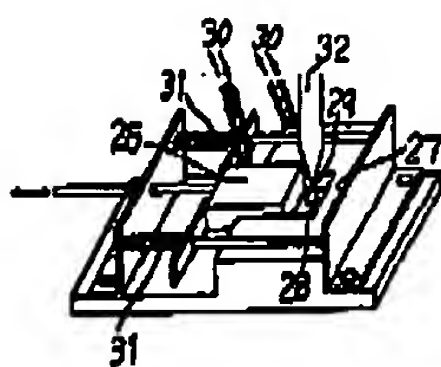
第5図



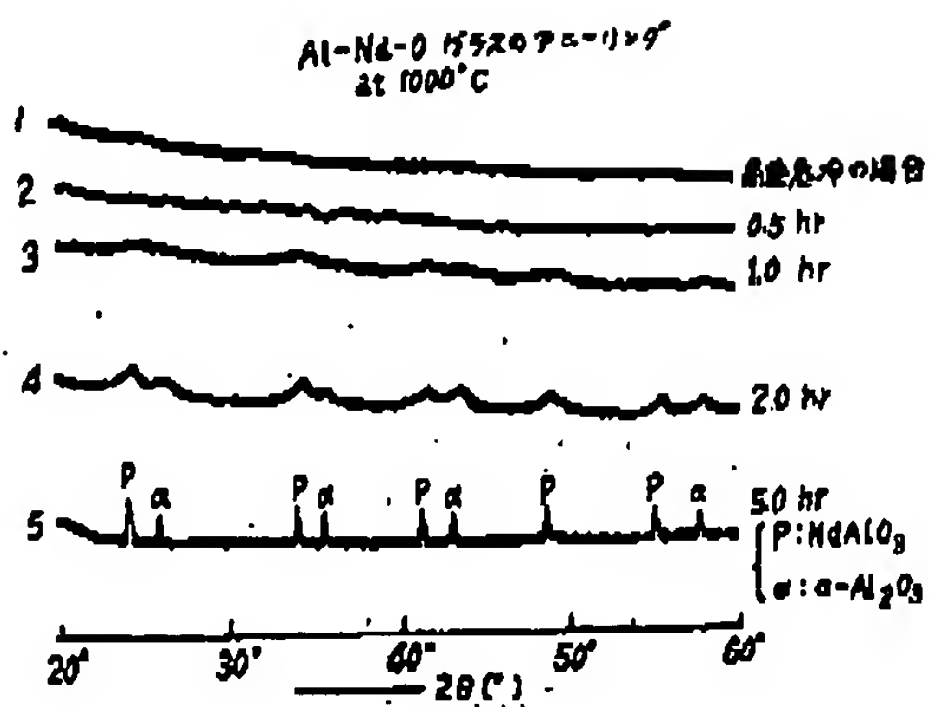
第6図



第7図



第8図



## 5. 添付書類の目録

- (1) 明 書 1 通  
(2) 図 面 1 通  
(3) 特 許 書 1 通  
(4) 発 明 要 旨 1 通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

東京大学工学部材料工学科  
〒113-8671 東京都文京区根津1-1-1  
東京大学工学部材料工学科  
〒113-8671 東京都文京区根津1-1-1

関 上  
山 崎 大 学 工 学 部  
〒113-8671 東京都文京区根津1-1-1

(2) 代 理 人

〒100-0001 東京都千代田区千代田3-1-1  
〒100-0001 東京都千代田区千代田3-1-1  
〒100-0001 東京都千代田区千代田3-1-1  
(7206) 氏 名 井 上 士 村 興 作